



PATENT
Docket No. H 5188 PCT/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Application of Blank et al.

Serial No. 10/647,165

Examiner: To be Assigned

Filed: To be Assigned

Art Unit: To be Assigned

Title: FOAM REGULATING GRANULATE

CERTIFICATION OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on
October 29, 2003

10/29/03
Date

Signature of certifier

Christie D'Adamo
Typed or printed name of certifier

CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants submit the Certified Priority Document DE 101 08 459.5 for this application.

Respectfully submitted,

Glenn E.J. Murphy
(Reg. No. 83,539)
Attorney for Applicants
610-278-4926

Henkel Corporation
Law Department
2500 Renaissance Boulevard, Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

GEM/chd
S:\TEMP\Alleborn\Glenn Data\H5188certpri.doc

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 08 459.5
Anmeldetag: 22. Februar 2001
Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Schaumregulatorgranulat
IPC: C 11 D 1/83

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Braj".

An official circular seal or stamp, partially visible at the bottom right, containing text that is mostly illegible but includes "PATENTEN UND MARKENAMT" and "DEUTSCHE FEDERALREPUBLIK".

Henkel KGaA
Dr. Wacker/KF
20.02.2001

Patentanmeldung

H 5188

Schaumregulatorgranulat

Die Erfindung betrifft in Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzbare teilchenförmige Schaumregulierungsmittel sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die schaumregulierende Wirkung von Kombinationen aus Paraffinen mit Bisfettsäureamiden in wäßrigen tensidhaltigen Systemen ist bekannt. So beschreibt zum Beispiel die europäische Patentschrift EP 0 309 931 B1 zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignete teilchenförmige Schaumregulierungsmittel, die aus einem wasserlöslichen tensidfreien Trägermaterial und einem daran adsorbierten siloxanfreien mikrokristallinem Paraffinwachs mit bestimmtem Schmelzbereich und 5-20 Gew.-% eines Entschäumergemisch aus 5-60 Gew.-% Weich- und/oder Hartparaffin, 20-90 Gew.-% von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren abgeleiteten Diamids in feinverteilter Form. Die Herstellung solcher teilchenförmiger Schaumregulierungsmittel erfolgt mittels Sprührocknung einer wäßrigen Aufschlämmung, welche das Trägermaterial und das Entschäumergemisch enthält. Die Entschäumerleistung des Entschäumergemisches wird als unzureichend angegeben, wenn man es auf ein teilchenförmiges Waschmittel aufsprüht.

Die Verwendung schaumregulierender homogener Gemische aus nichtionischem Tensid und einem Schaumregulatorsystem, das Paraffinwachs und Bisfettsäureamide enthält, zur Verbesserung der Herstellbarkeit und der Produkteigenschaften extrudierter Wasch- und Reinigungsmittel ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/26258 bekannt.

Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 38 468 ist ein Waschmittel mit einem Gehalt an einem Silikonentschäumer, der gegen Wechselwirkungen mit den Waschmittelbestandteilen geschützt ist. Zu seiner Herstellung werden wäßrige Schmelzen,

die den Silikonentschäumer sowie eine Trägersubstanz, zum Beispiel Polyglykol, enthalten, zunächst sprühgetrocknet und die erhaltenen Partikel in einem fluidisierten Bett eines festen, wasserlöslichen Hüllmaterials mit einem Überzug versehen. Als Überzugsmaterial können übliche in Waschmitteln verwendete Salze, insbesondere Tripolyphosphat oder Carboxymethylcellulose verwendet werden. Ein solches mehrstufiges Herstellungsverfahren ist vergleichsweise technisch aufwendig.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 31 28 631 beschreibt die Herstellung von schaumgedämpften Waschmitteln mit einem Gehalt an Silikonentschäumern, die mikroverkapselt sind. Dabei wird das Silikon in einer wäßrigen Lösung eines filmbildenden Polymeren dispergiert und die Dispersion - getrennt von den übrigen in Wasser gelösten beziehungsweise dispergierten Waschmittelbestandteilen - über eine besondere Leitung der Sprühgetrocknungsanlage zugeführt. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt im Bereich der Sprühdüse. Als filmbildende Polymere kommen zum Beispiel Celluloseether, Stärkeether oder synthetische wasserlösliche Polymere sowie deren Gemische in Frage. Die Bildung der Mikrokapseln erfolgt spontan in der Sprühdüse oder durch vorheriges Ausfällen durch Zugabe von Elektrolytsalzen zur Silikondispersion. Das beschriebene Verfahren ist zwangsläufig an die Herstellung sprühgetrockneter Waschmittel gebunden. Eine Übertragung auf anderweitig, zum Beispiel durch Granulierung hergestellte Wasch- und Reinigungsmittel oder auch auf andere Einsatzgebiete, ist bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

Die europäische Patentanmeldung EP 097 867 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mikroverkapselter Entschäumeröle durch Mischen einer Silikonemulsion mit einer wäßrigen Lösung von Carboxymethylcellulose und Ausfällen der Mikrokapseln durch Zusatz von Elektrolyten, insbesondere mehrwertiger Salze oder organischer Lösungsmittel. Es bereitet erhebliche Schwierigkeiten, die für eine ausreichende Schaumdämpfung erforderlichen geringen Mengen an Silikon-Mikrokapseln in einer vergleichsweise großen Waschpulvermenge homogen zu verteilen.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 34 36 194 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulats durch Sprühgetrocknen einer wäßrigen,

filmbildende Polymere enthaltenden Entschäumerdispersion. Zwecks Herstellung eines Granulates der Zusammensetzung 1 bis 10 Gew.-% wasserunlöslicher Entschäumerwirkstoff, 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen, Rest Wasser, läßt man eine 0,5 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches enthaltende wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60 °C so lange quellen, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75 % der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, worauf man in dieser Lösung den Entschäumerwirkstoff dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Wasser die homogenisierte Dispersion sprühtrocknet. Als Entschäumerwirkstoffe werden Organopolysiloxane, Paraffine sowie Gemische aus Organopolysiloxanen und Paraffinen eingesetzt. Der Entschäumerwirkstoffgehalt beträgt 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%. Das Trägersalz besteht vorzugsweise aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat.

Aus der europäischen Patentschrift EP 0 337 523 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Waschmittel bekannt, die mindestens 5 Gew.-% anionisches Tensid, 20-80 Gew.-% Alumosilikat und in Wasser sowie anionischen und nichtionischen Tensiden im wesentlichen unlösliches Paraffinwachs enthalten, welches das Mitversprühen oder nachträgliche Aufsprühen des Paraffins auf das vorgefertigte Waschmittelteilchen als wesentlichen Verfahrensschritt umfaßt. Das Paraffinwachs kann dabei auch in Form einer Mischung mit nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Die in dem letztgenannten Dokument offenbarte Variante des Aufsprühens des Paraffins auf ein vorgefertigtes pulverförmiges Waschmittel läßt sich nur unter Schwierigkeiten anwenden, wenn man das Paraffinwachs nicht alleine, sondern in Kombination mit einem bekanntlich seine Schaumregulatorwirkung verstärkenden Bisfettsäureamid einsetzen will. Derartige Bisfettsäureamide sind in der Regel bei Raumtemperatur fest und weisen einen relativ hohen Schmelzpunkt auf, so daß man sie beziehungsweise ihre Kombination mit dem Paraffin nur bei erhöhter Temperatur von beispielsweise etwa 140 °C in flüssiger und versprühbarer Form handhaben kann. Bei Unterschreitung dieser Temperatur droht die

Verstopfung der verwendeten Rohrleitungen und Düsen durch die Verfestigung des Bisfettsäureamids. Weiterhin nachteilig ist, daß es durch derartig hohe Temperaturen des Aufsprühmaterials zu unerwünschten Wechselwirkungen mit thermisch empfindlichen Bestandteilen des Waschmittels kommen kann. Zudem ist eine gleichmäßige Verteilung des Schaumregulatorsystems im Waschmittel gefährdet, wenn es als hoherhitztes Aufsprühmaterial nach dem Auftreffen auf das Waschmittelpulver rasch abkühlt.

In der internationalen Patentanmeldung WO 00/36063 wurde vorgeschlagen, dieses Problem durch die Verwendung einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion, die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält, zu lösen. Durch Aufsprühen derartiger Emulsionen auf feste Trägermaterialien erhält man sehr gut wirksame Schaumregulatoren in Teilchenform.

Allerdings ist die Stabilität der so erhältlichen Teilchen nicht immer zufriedenstellend hoch. Vielmehr kann es bei der Förderung und dem Transport der Schaumregulatorteilchen zu deren Zerfall in kleinere Teilchen oder Pulver kommen, die zwar immer noch eine gute schaumregulierende Wirkung haben, aber sich nicht ohne weiteres gleichmäßig in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel einarbeiten lassen.

Das Problem mangelhafter Teilchenstabilität wird mit der vorliegenden Erfindung durch die Anpassung des Trägermaterials gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein in Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzbares teilchenförmiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, nichtionischen und/oder anionischen Emulgator und festes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brönsted-Säure enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion,

die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält, auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.

Es ist bevorzugt, daß die Brønsted-Säure bei 25 °C in fester Form vorliegt. Sie weist bei 25 °C eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise mindestens 100 g/l auf. Vorzugsweise wird sie aus den Di- und Tricarbonsäuren, deren sauren Salzen, den sauren Salzen von anorganischen Säuren, insbesondere NaHSO_4 , Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 , und deren Mischungen ausgewählt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Brønsted-Säure um Citronensäure.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trägermaterial enthält Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure vorzugsweise in Gewichtsverhältnissen von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 20:3 bis 80:3. Das Trägermaterial weist vorzugsweise 40 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat und 1-20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 9 Gew.-% einer Brønsted-Säure auf.

Das Trägermaterial kann dabei allein aus Alkalicarbonat und der Brønsted-Säure bestehen oder zusätzlich weitere teilchenförmige Bestandteile enthalten, wobei feste und/oder in fester Form konfektionierte Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile in Frage kommen. Dazu gehören beispielsweise übliche durch Sprührocknung wäßriger Aufschlämmungen ihrer Inhaltsstoffe hergestellte Pulver, feste Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, beispielsweise Alkalipercarbonate oder Alkaliperborate, die als sogenannte Monohydrate oder Tetrahydrate vorliegen können, pulverförmig konfektionierte Bleichaktivatoren, beispielsweise ein nach dem Verfahren des europäischen Patentes EP 0 037 026 hergestelltes Tetraacetyl-ethylendiamin-Granulat, nicht durch konventionelles Sprührocknen hergestellte Anionentensidcompounds gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 mit einem Gehalt von über 80 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% an Alkylsulfat mit Alkylkettenlängen im Bereich von C_{12} bis C_{18} , wobei der Rest im wesentlichen aus anorganischen Salzen und Wasser besteht, in granularer Form vorliegende Enzyme, beispielsweise ein

nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 hergestelltes Enzymextrudat oder ein nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 43 29 463 hergestelltes Mehrenzymgranulat, pulverförmig, beispielsweise nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 44 08 360, konfektionierter Soil release-Wirkstoff, pulverförmige Polycarboxylat-Cobuilder, beispielsweise Alkalicitrat, feste anorganische Buildermaterialien, wie Zeolith-A, Zeolith-P, Zeolith-X und kristalline Schichtsilikate, und sonstige anorganische Salze wie Alkalisulfat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisilikat sowie deren Mischungen. Vorzugsweise weist das Trägermaterial eine Kombination aus Alkalihydrogencarbonat und Alkalicarbonat auf, wobei deren Gewichtsverhältnis vorzugsweise 99:1 bis 10:90, insbesondere 95:5 bis 50:50, beträgt. Bevorzugtes Alkalimetall in den genannten Salzen wie auch im Alkalicarbonat ist dabei Natrium.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens führt man im wesentlichen wie in der internationalen Patentanmeldung WO 00/36063 beschrieben in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durch, daß man eine Menge von 40 bis 110 Gewichtsteilen, insbesondere 60 bis 90 Gewichtsteilen an Trägermaterial, das vorzugsweise zusätzlich Alkalisulfat und/oder Alkalihydrogencarbonat enthalten kann, intensiv mischt und unter Granulieren eine Menge von 15 bis 50 Gewichtsteilen, insbesondere 25 bis 35 Gewichtsteilen der gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Schaumregulatoremulsion zusetzt. Geringe Mengen Wasser, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gewichtsteile, insbesondere 1 bis 5 Gewichtsteile Wasser können, nach oder vorzugsweise vor dem Zusatz der Schaumregulatoremulsion, gewünschtenfalls ebenfalls zugesetzt werden.

Unter einer Paraffinwachsbasis wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere eine Kombination aus Paraffinwachs und Bisfettsäureamid verstanden. Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäß brauchbare Schaumregulatoremulsion 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder

anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser.

Eine erfindungsgemäß brauchbare Schaumregulatoremulsion auf Paraffinwachsbasis wird vorzugsweise durch Aufschmelzen des Paraffinwachses und des Bisfettsäureamides in Gegenwart des Emulgators, gegebenenfalls Abkühlen der Schmelze auf höchstens ca. 100 °C und Einröhren in Wasser hergestellt. Falls Mischungen aus nichtionischem Emulgator und anionischem Emulgator eingesetzt werden, ist es dabei bevorzugt, den nichtionischen Emulgator wie beschrieben in die Schmelze aus Paraffinwachs und Bisfettsäureamid einzuarbeiten und den anionischen Emulgator nicht der Schmelze, sondern vor dem Einröhren der Schmelze dem Wasser zuzusetzen. Wenn man Paraffinwachs und Bisfettsäureamid in geschmolzener, nicht abgekühlter Form einsetzt, ist es bevorzugt, kaltes Wasser mit einer höchstens Raumtemperatur entsprechenden Temperatur zu verwenden. Falls die Schmelze vor dem Einröhren in Wasser auf eine Temperatur von höchstens ca. 100 °C abgekühlt wird, ist es bevorzugt, Wasser mit einer Temperatur von ca. 50 °C bis 80 °C einzusetzen. Übliche Rührvorrichtungen sind normalerweise ausreichend, um die gleichmäßige Verteilung aller Komponenten zu erzielen und somit die erfindungsgemäß brauchbare wäßrige Emulsion zu erzeugen; der Einsatz von Hochgeschwindigkeitsmischern oder Homogenisatoren (zum Beispiel Ultra Turrax®) ist in der Regel nicht erforderlich. Die zusätzliche Einarbeitung von Silikonöl ist an jeder Stelle dieses Verfahrens möglich. Falls Schaumregulatoremulsionen hergestellt werden sollen, die Silikonöl als alleinigen Schaumregulatorwirkstoff oder in im Vergleich zur Menge des Paraffinwachses höherer Menge enthalten, vermischt man vorzugsweise zuerst das Silikonöl mit dem nichtionischen und/oder anionischen Emulgator, gibt unter Röhren einen Teil der Wassermenge so zu, daß eine Emulsion vom Typ Wasser in Silikon entsteht, gibt so lange weiteres Wasser zu, bis es zu einer Inversion der Emulsion kommt, röhrt intensiv und gibt anschließend unter Röhren das restliche Wasser zu. Die so erhältliche Emulsion kann gegebenenfalls teilweise multiplen Charakter aufweisen, das heißt in der äußeren Wasserphase können sich auch Tröpfchen der ursprünglichen Kernemulsion vom Typ Wasser in Silikon befinden.

Die so erhältlichen, im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Schaumregulatoremulsionen sind stabil und weisen bei 60 °C vorzugsweise Viskositäten unterhalb von 2500 mPa.s, insbesondere im Bereich von 100 mPa.s bis 500 mPa.s, gemessen beispielsweise mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter, Spindel Nr. 2, 5 Umdrehungen pro Minute, auf.

Die erfindungsgemäß in Frage kommenden Paraffinwachse sind im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise ihren Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder ihren Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Erfindungsgemäß sind sowohl bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, als auch bei Raumtemperatur feste Paraffine brauchbar. Vorzugsweise ist das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest und liegt bei 100 °C in vollständig flüssiger Form vor. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 309 931 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine beziehungsweise Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere

weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden. Anstelle des Paraffinwachs kann auch schaumregulierendes Silikonöl oder insbesondere Gemische aus Paraffinwachs mit schaumregulierendem Silikonöl eingesetzt werden. Die Bezugnahme auf Silikonöl bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer auch dessen Abmischung mit feinteiligen Füllstoffen, beispielsweise hydrophilem oder hydrophobem Siliciumdioxid, sogenannter hochdisperser Kieselsäure. Dabei ist pyrogenes oder gefälltes, insbesondere hydrophobiertes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von mindestens 50 m²/g besonders bevorzugt, wie es beispielsweise unter den Bezeichnungen Aerosil® oder Sipernat® im Handel erhältlich ist. In einer Ausführungsform der Erfindung wird Silikonöl, beispielsweise Polydimethylsiloxan, in Mischungen aus Paraffinwachs und Silikonöl vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schaumregulatoremulsion einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die auf das Trägermaterial aufzusprühende Schaumregulatoremulsion eine Mischung aus Silikonöl und Paraffinwachs im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 1:100, insbesondere 1:1 bis 1:10. Eine besonders bevorzugt eingesetzte Schaumregulatoremulsion enthält 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silikonöl und 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Wasser.

Falls die erfindungsgemäß brauchbare Schaumregulatoremulsion Paraffinwachs enthält, wird eine zweite Komponente des Entschäumersystems vorzugsweise aus Bisfettsäureamiden gebildet. Geeignet sind Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkyldiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte

Wesentlich zur Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen ist, daß man eine homogene Mischung aus Schaumregulatorsystem und insbesondere nichtionischem Emulgator einsetzt. Diese kann man vorteilhaft in einfacher Weise durch Aufschmelzen des bei Raumtemperatur festen Bisamids in Gegenwart des Paraffins und des Emulgators, zweckmäßigerweise unter Rühren beziehungsweise Homogenisieren, erreichen. Falls das Bisamid nicht in Substanz, sondern vorkonfektioniert in Abmischung mit dem Paraffin eingesetzt wird, ist ein Erhitzen über den Schmelzpunkt des Bisamids hinaus in der Regel nicht erforderlich, da sich bereits bei niedrigeren Temperaturen in der Regel eine Lösung des Bisamids im Paraffin bildet. Anschließend an die vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 150 °C, insbesondere 80 °C bis 150 °C vorgenommene Bildung des Gemisches aus Entschäumersystem und Emulgator wird dieses, gegebenenfalls nach Abkühlen, mit dem Wasser vermischt, wobei dem Wasser zuvor ein insbesondere anionischer Emulgator zugesetzt worden sein kann. In diesem Fall beträgt die Konzentration an anionischem Emulgator in Wasser vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%.

Die so erhältliche Emulsion ist bei Raumtemperatur lagerstabil und man bringt vorzugsweise 3 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-% an ihr auf das Trägermaterial auf. Nach dem Aufsprühen der wäßrigen Emulsion kann ein Trocknungsschritt, beispielweise unter Verwendung üblicher Wirbelschichttrockner, angeschlossen werden, oder man bringt die Emulsion unter gleichzeitiger Trocknung, zum Beispiel ebenfalls in einer Wirbelschicht, auf. Die erfindungsgemäßen beziehungsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Schaumregulatorgranulate enthalten vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 35 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff.

Beispiele

306 Gew.-Teile einer gemäß WO 00/36063 erhaltenen Schaumregulatoremulsion, enthaltend 40 Gew.-% Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt nach DIN ISO 2207 von 45 °C und einem Flüssiganteil bei 40 °C von ca. 66 Gew.-% und bei 60 °C von ca. 96 % (Lunaflex®, Hersteller DEA), 6 Gew.-% Bistearylsäureethylendiamid, 4,5 Gew.-% Silikonöl, 5,5 Gew.-% anionischen (Na-Dodecylbenzolsulfonat) und 5 Gew.-% nichtionischen (3-fach ethoxylierter C_{12/14}-Fettalkohol, Hersteller Cognis Deutschland GmbH) Emulgator, Rest Wasser, wurden in einem Mischer auf die darin vorgelegte Kombination aus Natriumcarbonat (704 Gew.-Teile) und Citronensäure (63 Gew.-Teile), die man zuvor mit 30 Gew.-Teilen Wasser versetzt hatte, aufgebracht, wobei sich ein Granulat bildete. Dieses wurde anschließend in einem Wirbelschichttrockner bei 80 - 90 °C getrocknet. Das so erhaltene Schaumregulator-Granulat wurden in einer Menge von jeweils 1 Gew.-% zu einem entschäumerfreien teilchenförmigen Waschmittel zugesetzt, was bei Waschtemperaturen von 40 °C, 60 °C und 90 °C eine Entschäumerleistung ergab, die nicht hinter derjenigen bei Einsatz auf konventionelle Art herstellter Entschäumergranulate zurückstand. Es wies einer höhere Konstabilität und einen geringeren Feinkornanteil auf als ein entsprechend hergestelltes Granulat, dem der Brønsted-Säure-Anteil fehlte oder bei dem dieser durch polymeres Alkalipolycarboxylat ersetzt war.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion, die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält, auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Brønsted-Säure bei 25 °C in fester Form vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Brønsted-Säure bei 25 °C eine Wasserlöslichkeit von mindestens 100 g/l aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Brønsted-Säure aus den Di- und Tricarbonsäuren, deren sauren Salzen, den sauren Salzen von anorganischen Säuren, insbesondere NaHSO_4 , Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 , und deren Mischungen ausgewählt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure in Gewichtsverhältnissen von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 20:3 bis 80:3 enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial 40 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat und 1-20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 9 Gew.-% einer Brønsted-Säure aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial zusätzlich weitere feste und/oder in fester Form konfektionierte Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser, einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sich von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser, einsetzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Schaumregulatoremulsion 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Schaumregulatoremulsion eine Mischung aus Silikonöl und Paraffinwachs im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 1:100, insbesondere 1:1 bis 1:10, enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei 100 °C in vollständig flüssiger Form vorliegt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% aufweist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Schaumregulatoremulsion 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Schaumregulatoremulsion einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Schaumregulatoremulsion 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtionische Emulgator unter den Alkoxylaten, insbesondere den Ethoxylaten und/oder Propoxylaten von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, und deren mittlerer Alkoxylierungsgrad von 1 bis 10, insbesondere 2 bis 5 beträgt, ausgewählt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durchführt, daß man eine Menge von 40 bis 110 Gewichtsteilen, insbesondere 60 bis 90 Gewichtsteilen an Trägermaterial intensiv mischt und unter Granulieren eine Menge von 15 bis 50 Gewichtsteilen, insbesondere 25 bis 35 Gewichtsteilen der gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Schaumregulatoremulsion zusetzt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Brønsted-Säure Citronensäure ist.
20. In Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzbares teilchenförmiges Schaumregulierungs-mittel, enthaltend Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonöl-basis, nichtionischen und/oder anionischen Emulgator und festes Trägermaterial, da-durch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.

Zusammenfassung

Die Stabilität teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch Aufsprühen einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion, die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält, auf ein festes Trägermaterial, das Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.



Creation date: 11-20-2003

Indexing Officer: ATANTU - AFEWORK TANTU

Team: OIPEScanning

Dossier: 10627117

Legal Date: 11-03-2003

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	2
2	NPL	5
3	NPL	2
4	NPL	3

Total number of pages: 12

Remarks:

Order of re-scan issued on